

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 37 37 196 C2**

≤ us 5.055.501

⑯ Aktenzeichen: P 37 37 196.7-44
 ⑯ Anmeldetag: 3. 11. 87
 ⑯ Offenlegungstag: 19. 5. 88
 ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 13. 12. 90

⑯ Int. Cl. 5:
C08F 8/14
 C 08 F 20/04
 C 08 F 2/16

DE 37 37 196 C2

Innthalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
06.11.86 JP P 264831/86

⑯ Patentinhaber:
Nippon Gohsei Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑯ Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hraba, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
4000 Düsseldorf

⑯ Erfinder:

Moriya, Tetsuo, Hirakata, Osaka, JP; Kondo,
Susumu, Kyoto, JP

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS	30 44 237
GB	8 88 133
US	40 41 228
US	37 84 525
JP	2 55 814-85
JP	1 86 506-85
JP	1 47 475-85
JP	1 17 222-83
JP	44 627-82
JP	42 602-83

Central Patents Index, 1985, Ref. 85-287670/46 der
JP-OS 60-199010;

⑯ Verfahren zur Herstellung hochgradig wasserabsorbierender Harze

DE 37 37 196 C2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgradig wasserabsorbierender Harze, die hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit für Wasser und Körperflüssigkeiten und ferner hinsichtlich ihrer Festigkeit im Zustand des gequollenen Gels verbessert sind.

Bekannte Harze, die in der Lage sind, Wasser in großen Mengen aufzusaugen, schließen solche hochgradig wasserabsorbierenden Harze, wie partiell hydrolysierte Stärke-Acrylnitril-Pfropspolymeren, partiell neutralisierte Polyacrylsäurespezies, Polyethylenoxidspezies, partiell hydrolysierte Polyacrylnitrilspezies und Polyvinylalkoholspezies ein. Unter ihnen sind insbesondere die partiell neutralisierten Polyacrylsäurespezies verwendbar.

Diese hochgradig wasserabsorbierenden Harze werden auf verschiedenen Gebieten eingesetzt, beispielsweise als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, welche Körperflüssigkeiten absorbieren und sie am Auslaufen hindern, in Hygieneprodukten, wie Hygienetüchern, Tampons, Windeln und dergleichen, und ferner als Saatdeckungen, Wasserleckstopper, Verdickungsmittel, Taubildungsinhibitoren, Schlammkoagulantien, Trockner, Feuchtigkeitsregler, etc.

Solche hochgradig wasserabsorbierenden Harze sollten den folgenden Anforderungen genügen: wenn mit Wasser oder Körperflüssigkeiten in Kontakt gebracht, sollte das Phänomen der Klumpenbildung nicht auftreten; sie sollten große Absorptionsfähigkeit für Wasser und Körperflüssigkeiten bei hohen Absorptionsgeschwindigkeiten aufweisen; und die bei der Absorption von Wasser oder einer Körperflüssigkeit aus ihnen gebildeten Gele sollten große Festigkeit aufweisen. Sogar partiell neutralisierte Polyacrylsäure, die eines der bevorzugten hochgradig wasserabsorbierenden Harze ist, kann nicht immer den Erfordernissen gerecht werden.

Aus diesem Grunde sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Aufnahmefähigkeit und Gelfestigkeit von partiell neutralisierter Polyacrylsäure mittels Durchführung einer Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, wie Ethylenglykoldiglycidylether, in der Polymerisationsstufe oder nach der Polymerisation durchzuführen. Solche Versuche sind nachstehend aufgeführt.

JP 44 627/1982 A: dieses Polymer ist in einem aus Wasser und einem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit einem Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen zusammengesetzten gemischten Lösungsmittel dispergiert und wird vernetzt.

JP 42 602/1983 A: dieses Polymer wird in einem Dispersionsmedium dispergiert und mit einem Vernetzungsmittel in Kontakt gebracht, wodurch das Polymer auf seiner Kornoberfläche vernetzt wird.

JP 1 17 222/1983 A: dieses Polymer wird mit einem Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Wasser vernetzt.

JP 62 665/1984 A: dieses Polymer wird in hydratisierter Form mit einem Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen vernetzt.

JP 1 47 475/1985 A: dieses Polymer wird mit einem Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen in einem hydrophilen inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Wasser und einem Mineralpulver vernetzt.

JP 1 77 004/1985 A: dieses Polymer wird mit einem Vernetzungsmittel in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines hydrophilen mehrwertigen Alkohols und eines Mineralpulvers vernetzt.

JP 1 86 506/1985 A: bei der Polymerisation einer Dispersion oder Suspension einer wäßrigen Monomerlösung in einem Kohlenwasserstoff oder halogeniertem aromatischem Kohlenwasserstoff wird ein öllöslicher Celluloseester oder Celluloseether verwandt und, nach der Polymerisation, der Feuchtigkeitsgehalt eingestellt und eine Vernetzung unter Verwendung eines Vernetzungsmittels mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen durchgeführt.

JP 1 99 010/1985 A: das Monomer wird in Gegenwart einer speziellen polykationischen Epoxyverbindung (Reaktionsprodukt aus einem Imidazol und einer Halomethyloxiranverbindung) polymerisiert.

JP 2 55 814/1985 A: eine Mischung aus dem Polymer und einem Mineralpulver wird unter Rühen mit einem Vernetzungsmittel und Wasser besprüht, die Vernetzungsreaktion durch Erhitzen bewirkt und, danach, das Wasser abdestilliert.

JP 69 812/1986 A: während oder nach der Polymerisation des Monomeren wird eine Monoglycidylverbindung der Reaktion unterworfen.

Gleichwohl haben Untersuchungen ergeben, daß die durch Reaktion von partiell neutralisierter Polyacrylsäure mit einem Vernetzungsmittel, wie Ethylenglykoldiglycidylether, gemäß der oben erwähnten Lehren erhaltenen Körner noch Nachteile wie folgt aufweisen:

a) wenn sie in Kontakt mit Wasser gebracht werden, werden sie im Wasser in nicht vernachlässigbaren Mengen gelöst;

b) sie sind nicht völlig zufriedenstellend hinsichtlich ihrer Absorptionsgeschwindigkeit, Vermeidung der Klumpenbildung und Gelfestigkeit, obwohl sie hinsichtlich ihrer letztendlichen Absorptionsfähigkeit für Körperflüssigkeiten zufriedenstellen.

Es wird deshalb angenommen, daß die Verwendung solch hydrophiler Vernetzungsmittel, wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Verbesserung der Leistungscharakteristika der partiell neutralisierten Polyacrylsäure der oben aufgeführten neuen Methoden begrenzt. Dementsprechend wurden umfangreiche Untersuchungen über die Auswirkungen hydrophober Vernetzungsmittel, die entgegen den bekannten Methoden verwandt wurden, vorgenommen, die im Ergebnis zu der vorliegenden Erfindung geführt haben.

Gez. Zustand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines hochgradig wasserabsorbierenden Harzes, wie im Patentanspruch beschrieben.

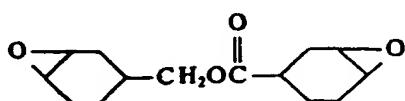
Die Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

Als ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure und/oder ihr Alkalimetallsalz können genannt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure und die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze dieser Säuren. Partiell neutralisiertes Acrylsäuresalz ist von besonderer Bedeutung.

Neben diesen Monomerkomponenten können ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäureester, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und Salze, Anhydride und Ester davon, Vinylester, Vinylether, Acrylamide, Methacrylamide und dergleichen als Comonomere verwandt werden. Stärke, Cellulose, Derivate von Stärke oder Cellulose, Polyvinylalkohol oder dergleichen können gleichzeitig für die Ppropfpolymmerisation verwandt werden.

Gemäß der Erfindung wird eine öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung in die durch Polymerisation der oben erwähnten Monomere als eine Komponente dieser Polymere durch Reaktion der öllöslichen polyfunktionellen Epoxyverbindung mit den Polymeren incorporiert.

Die erfundungsgemäß verwendete öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung ist eine alicyclische Epoxyverbindung der Strukturformel:



Obige Verbindung ist kommerziell erhältlich, beispielsweise von Daicel Ltd. unter dem Warenzeichen CEL-OXIDE 2021. Die Löslichkeit dieser Verbindung in 100 g Wasser beträgt 0,03 g bei 20°C.

Die öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung wird in das obenerwähnte Polymer durch Reagieren der Verbindung mit dem Polymer in einem Mengenverhältnis von 0,0005 bis 3 Gew.-Teilen der Verbindung auf 100 Gew.-Teile des Polymeren incorporiert.

Wenn die öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung in einer Menge von weniger als 0,0005 Gew.-Teilen auf oben genannter Basis verwandt wird, tritt der Effekt der Vernetzung nicht ein und folglich bleibt die Gelfestigkeit gering. Wenn, konträr dazu, die Menge der Verbindung 3 Gew.-Teile übersteigt, wird die Dichte der Vernetzung exzessiv und, in der Folge, nimmt das Absorptionsvermögen für Wasser ab.

Der besonders bevorzugte Mengenbereich der öllöslichen polyfunktionellen Epoxyverbindung beträgt, 0,001 bis 0,1 Gew.-Teile. Die Verbindung ist besonders reaktionsfähig und folglich kann das Ziel der Erfindung auf niedrigem Zugabenniveau und in kurzer Reaktionszeit erreicht werden.

Die öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung kann in das Polymer in der nachstehenden Weise incorporiert werden:

Die öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung wird mit dem durch Polymerisation von einem oder mehreren der oben erwähnten Monomeren erhaltenen Polymer gemischt und die Mischung zum Vorantreiben der Reaktion erhitzt.

So wird das Polymer zuerst aus einer Monomerzusammensetzung, die hauptsächlich aus einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und/oder einem Alkalimetallsalz davon zusammengesetzt ist, beispielsweise durch das folgende Polymerisationsverfahren hergestellt.

Beispielsweise erfolgt die Polymerisation der Monomerzusammensetzung in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines Persulfatsalzes. In diesem Fall beträgt die Polymerisationstemperatur geeigneterweise etwa 55 bis 90°C. Ein anderes zur Verwendung geeignetes Verfahren umfaßt die Suspendierung einer wässrigen Lösung der oben erwähnten Monomerzusammensetzung in einem hydrophoben Medium und Durchführung der Polymerisation im Wege der Phasenumkehr-Suspensionspolymerisation. Als hydrophobes Medium geeignet sind Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool und dergleichen. Der Katalysator und das Kettentransfermittel werden zu der monomerhaltigen wässrigen Lösung gegeben. Die Polymerisationstemperatur liegt geeigneterweise im Bereich von etwa 50°C bis zur Rückflußtemperatur des Systems.

Das so durch Polymerisation auf diese Weise erhaltene Polymer wird mit der öllöslichen polyfunktionellen Epoxyverbindung vermischt und die Mischung zur Reaktion erhitzt. Um dabei eine homogene Mischung zu erhalten, ist es bevorzugt, die Mischung so zu bewirken, daß eine Lösung der öllöslichen polyfunktionellen Epoxyverbindung in einem geeigneten hydrophoben Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, auf die Polymerkörner gegeben wird, falls nötig in angefeuchtetem oder angenäßtem Zustand, und die Mischung einer Hitzebehandlung zu unterwerfen. Obwohl das der Hitzebehandlung zu unterwerfende Polymer in trockenem Zustand sein kann, verläuft die Reaktion glatter, wenn das Polymer etwa 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis 50 Gew.-%, Wasser enthält.

Das Erhitzen erfolgt auf eine Temperatur von 50 bis 200°C, vorzugsweise 70 bis 160°C, über wenige Minuten bis mehrere Stunden, vorzugsweise 3 Minuten bis 2 Stunden. im allgemeinen ist eine Erhitzungsdauer von höchstens etwa 1 Stunde ausreichend.

Falls erforderlich, können körnige anorganische Substanzen und/oder andere Additive in die so erhaltenen vernetzten Polymerkörnchen incorporiert werden. Als körnige anorganische Substanzen können Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoxid, Calciumsilikat, Magnesiumsilikat, Tonerde, Talk, Kaolin, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat und Bariumsulfat, unter anderen, genannt werden.

Die hochgradig wasserabsorbierenden Harze gemäß der Erfindung, die die auf obige Weise erhaltenen vernetzten Polymere umfassen, sind zur Verwendung als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten in Gesundheits- oder Hygienebedarf für die Absorption von Körperflüssigkeiten und zur Verhinderung des Auslaufens solcher Flüssigkeiten und ferner als Saatabdeckungen, Wasserleckstopper, Verdickungsmittel, Taubildungshilfes, Schlammkogulatoren, Trockner, Feuchtigkeitsgehaltregler usw. geeignet.

Es wird angenommen, daß die öllösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung, die gemäß der Erfindung ver-

DE 37 37 196 C2

wandt wird, das Polymer mit einer vernetzten Struktur versieht und gleichzeitig dem Polymer ein geringes Ausmaß an Hydrophobizität verleiht.

Als Ergebnis der Einführung der öllöslichen polyfunktionellen Epoxyverbindung in das Polymer nimmt das Polymer eine Netzstruktur an, welche das Wasser oder die Körperflüssigkeit in großen Mengen zurückhalten kann. Das Retentionsvolumen, nämlich die Absorptionsfähigkeit, ist insgesamt vergleichbar zu dem, das erreicht werden kann, wenn das gleiche Polymer mit einer Netzstruktur unter Verwendung einer hydrophilen polyfunktionellen Epoxyverbindung als Vernetzungsmittel versehen wird.

Weiterhin wird, da das Polymer bei der Vernetzung mit einem leichten Grad an Hydrophobizität ausgestattet wird, der Nachteil, daß das Eindringen des Wassers in das vernetzte Innere durch Auflösung oder exzessives Quellen der Polymerkornoberfläche bei Kontakt des Polymeren mit Wasser oder Körperflüssigkeit gehindert wird, behoben; als Ergebnis wird die Klumpenbildung wirksam verhindert und leichtes und schnelles Eindringen von Wasser in das vernetzte Innere ermöglicht.

Die Tatsache, daß das Polymer einen leichten Grad von Hydrophobizität erwirkt, trägt zur merklichen Verminderung der Auflösung von Polymerkörnern in Wasser bei ihrem Kontakt mit Wasser bei und führt auch zu einer merklichen Verbesserung der Festigkeit des bei Adsorption von Wasser oder Körperflüssigkeit gebildeten gequollenen Gels.

Die hochgradig wasserabsorbierenden Harze, die die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen vernetzten Polymere umfassen, sind in solchen Leistungscharakteristika wie Absorptionsfähigkeit, Unlöslichkeit in Wasser, verminderte Tendenz zur Klumpenbildung, Absorptionsgeschwindigkeit und Gelfestigkeit überlegen und daher als Körperflüssigkeitsabsorptionsmittel zur Verwendung in Gesundheits- oder Hygieneprodukten sehr nützlich; sie können auch in verschiedenen anderen Gebieten verwandt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung weiter. Nachstehend sind "Gewichtsteile" und "%" auf Gewichtsbasis angegeben.

25 Polymer-Herstellungsbeispiel 1

(Polymerisation im wässrigen Medium)

30 Ein 500 ml trennbarer Kolben mit flachem Boden, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Stickstoffgaseinlaß, wurde mit 40 g Acrylsäure (speziell für Reaktionszwecke) beschickt. Danach wurde eine Lösung von 17,9 g 95% reines Natriumhydroxid allmählich tropfenweise unter Rühren und Kühlen zur Neutralisation zum Inhalt hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde über 30 Minuten zum Austreiben von gelöstem Sauerstoff und Luft aus dem Kolben mit Stickstoff gespült.

35 Danach wurden 0,4 ml einer 1%igen wässrigen Ammoniumpersulfatlösung, zuvor mit Stickstoff gespült, hinzugefügt, und nach gründlichem Mischen wurde das Rühren abgebrochen.

Die Polymerisation wurde ohne Rühren durch Eintauchen des Kolbens in ein auf 60°C gehaltenes Bad gestartet. Die Temperatur des Kolbeninhalts erreichte ein Maximum von 80°C in 10 Minuten und erniedrigte sich dann auf 60°C. Nachdem die Temperatur über eine Stunde aufrechterhalten worden war, wurde die Polymerisationsreaktion durch Kühlen der Mischung auf Raumtemperatur beendet.

40 Der Inhalt wurde aus dem Kolben genommen, in Stücke geschnitten und in einem Vakuumtrockner bei 100°C über 2 Stunden getrocknet. Die nachfolgende Zerkleinerung in einem Mörser ergab ein Polymerprodukt mit einer Körngröße von 40 bis 200 mesh.

45 Polymer-Herstellungsbeispiel 2

(Phasenumkehr-Suspensionspolymerisation)

Ein 500 ml trennbarer Kolben A mit flachem Boden, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Stickstoffgaseinlaß, wurde mit 300 ml n-Hexan und 2,4 g Sorbitmonostearat beschickt und über 30 Minuten zur Austreibung von gelöstem Sauerstoff und Luft im Kolben mit Stickstoff gespült.

Ein anderer trennbarer Kolben B wurde mit 40 g Acrylsäure (speziell für Reaktionszwecke) beschickt. Danach wurde eine Lösung von 17,9 g 95% reines Natriumhydroxid in 53 g Wasser allmählich tropfenweise unter Rühren zur Neutralisation hinzugefügt. Gelöste Luft wurde unter Rühren durch Stickstoffspülung ausgetrieben. Danach wurden 0,4 ml einer 1%igen wässrigen Persulfatlösung und 0,2 g einer 0,5%igen wässrigen N,N'-Methylenbisacrylamidlösung, jede zur mit Stickstoff gespült, hinzugefügt, und es wurde gründlich gemischt.

Der Inhalt des Kolbens B wurde in den oben erwähnten trennbaren Kolben A überführt, wobei Sorge getragen wurde, daß der Inhalt nicht mit Luft in Kontakt kam.

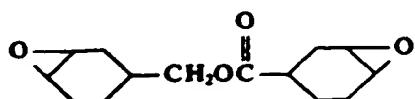
Nach dem Transfer wurde der Kolben A in ein Bad eingetaucht und zur Polymerisation unter Rühren über 4 Stunden auf 60 bis 62°C erhitzt. Das Wasser wurde dann azeotrop mit n-Hexan abdestilliert.

60 Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt durch 325 mesh Drahtgaze filtriert und das feste Produkt mit warmem n-Hexan gewaschen und bei 80°C luftgetrocknet.

Beispiel 1

65 Das im Polymer-Herstellungsbeispiel 1 erhaltene körnige Polymer wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 8% konditioniert, und 100 Teile (auf Trockenbasis) des so konditionierten körnigen Polymeren wurden unter Rührn mit einer Lösung von 0,01 Teilen einer alicyclischen Epoxyverbindung mit der nachstehend angegebenen Formel (CEI-OXIDE 2021, Doppel Lfd., Löslichkeit in 100 g Wasser: 0,03 g bei 20°C) in 10 Teilen n-Hexan

gesprühlt. Die Vernetzungsreaktion wurde unter Rühren bei 100°C über 1 Stunde ablaufen gelassen.



5

Beispiel 2

Das im Polymer-Herstellungsbeispiel 1 erhaltene körnige Polymer wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 20% konditioniert und 100 Teile (auf Trockenbasis) des so konditionierten Polymeren wurden, unter Rühren, mit einer Lösung von 0.01 Teilen CELOXIDE 2021 in einem Teil n-Hexan besprühlt. Das Rühren wurde bei 100°C über 0,5 Stunden zum Vortreiben der Vernetzungsreaktion fortgesetzt.

10

Beispiel 3

Das im Polymer-Herstellungsbeispiel 2 erhaltene körnige Polymer wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 20% konditioniert und 100 Teile (auf Trockenbasis) des konditionierten Polymeren wurden, unter Rühren, mit einer Lösung von 0,006 Teilen CELOXIDE 2021 in 6 Teilen n-Hexan besprühlt. Das Rühren wurde bei 100°C über eine Stunde zum Vortreiben der Vernetzungsreaktion fortgesetzt.

15

20

Beispiel 4

Das im Polymer-Herstellungsbeispiel 2 erhaltene körnige Polymer wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30% konditioniert und 100 Teile (auf Trockenbasis) des so konditionierten körnigen Polymeren wurden, unter Rühren, mit einer Lösung von 0,006 Teilen CELOXIDE 2021 in 6 Teilen n-Hexan besprühlt. Das Rühren wurde bei 100°C über eine Stunde zum Vortreiben der Vernetzung fortgesetzt.

25

30

Vergleichsbeispiel 1

Dem Verfahren von Beispiel 2 wurde gefolgt, außer daß eine Lösung von 0,01 Teilen Ethylenglykoldiglycidylether, ein Beispiel für eine wasserlösliche polyfunktionelle Epoxyverbindung, in 10 Teilen als Spraylösung anstelle der Lösung von CELOXIDE 2021 in n-Hexan verwandt wurde.

35

Vergleichsbeispiel 2

Dem Verfahren von Beispiel 2 wurde gefolgt, außer daß eine Lösung von 0,3 Teilen Ethylenglykoldiglycidylether in 20 Teilen Wasser als Spraylösung anstelle der Lösung von CELOXIDE 2021 in n-Hexan verwandt wurde.

40

Vergleichsbeispiel 3

45

Dem Verfahren von Beispiel 3 wurde gefolgt, außer daß eine Lösung von 0,01 Teilen Ethylenglykoldiglycidylether in 20 Teilen Wasser als Spraylösung anstelle der Lösung von CELOXIDE 2021 in n-Hexan verwandt wurde.

50

Messung der Eigenschaften

Die in den Beispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen vernetzten Polymere wurden hinsichtlich mehrerer Leistungscharakteristika bewertet. Das im Polymer-Herstellungsbeispiel 1 erhaltene Polymer (Referenzbeispiel 1) und das im Polymer-Herstellungsbeispiel 2 erhaltene (Referenzbeispiel 2) wurden als Kontrollen auch auf die gleichen Charakteristika geprüft.

55

Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die angewandten Meßbedingungen sind wie folgt:

Absorptionsvermögen für und Löslichkeit in deionisiertem Wasser

55

In einem 500-ml-Becher werden 0,2 g (auf Trockenbasis) körniges Polymer oder vernetztes körniges Polymer gegeben. Danach werden 200 g deionisiertes Wasser hinzugefügt und die Mischung sacht über eine kurze Zeit mit einem Glasslab gerührt, dann eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen und durch 325 mesh Drahtgaze filtriert. Das Gewicht des auf der Drahtgaze verbliebenen Gels und das Gewicht des nach dem Eindampfen des Filtrats zur Trockne erhaltenen Feststoffs werden gemessen und das Absorptionsvermögen und die Löslichkeit wie folgt berechnet:

60

Absorptionsvermögen = (verbliebenes Gelgewicht (g) - 0,2) / 0,2

65

Löslichkeit = (Gewicht des Filtratverdampfungsrückstandes (g) x 100) / 0,2

Absorptionsvermögen für physiologische Kochsalzlösung

5 In einem 500 ml Becher werden 0,2 g (auf Trockenbasis) körniges Polymer oder vernetztes körniges Polymer gegeben. Dann werden 60 g physiologische Kochsalzlösung (0,9% wäßrig Natriumchloridlösung) hinzugefügt.
 5 Nach sachtem Rühren über eine kurze Zeit mit einem Glasstab wird die Mischung bei Raumtemperatur eine Stunde stehengelassen und dann durch 325 mesh Drahtgaze filtriert. Das auf der Drahtgaze verbliebene Gel wird gewogen und das Absorptionsvermögen wie folgt berechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = (\text{verbliebenes Gelgewicht (g)} - 0,2) / 0,2$$

10 10 Absorptionsgeschwindigkeit für physiologische Kochsalzlösung und Auftreten oder Nichtauftreten von Klumpenbildung

15 15 In einem Glasgefäß mit einem inneren Durchmesser von 30 mm werden 0,2 g (auf Trockenbasis) körniges Polymer oder vernetztes körniges Polymer gegeben, gefolgt von 10 g physiologischer Kochsalzlösung (0,9% wäßrige Natriumchloridlösung) aus einer Meßpipette. Eine Stoppuhr wird gleichzeitig mit der Zugabe gestartet und die Zeit gemessen, zu der die Polymerkörner aufhören, sich zu bewegen. Die Absorptionsgeschwindigkeit wird in Form der so gemessenen Zeit ausgedrückt. Ein geringerer Wert bedeutet eine höhere Absorptionsgeschwindigkeit.

20 20 Bei dieser Gelegenheit wird das Auftreten oder Nichtauftreten von Klumpenbildung durch Inaugenscheinnahme bewertet.

Gelfestigkeit

25 25 0,5 g des auf der Drahtgaze verbliebenen Gels, wie bei der Messung des Absorptionsvermögens für physiologische Kochsalzlösung erhalten, wird auf die Fläche einer Hand gegeben und durch Reiben der beiden Handflächen gegeneinander zerdrückt, bis sich das körnige Gel in eine hochviskose Flüssigkeit verwandelt. Die Zahl der benötigten Reibevorgänge wird aufgezeichnet. Eine größere Anzahl von Reibevorgängen bedeutet ein höheres Ausmaß an Gelfestigkeit.

Tabelle 1

	Deionisiertes Wasser Absorptionsvermögen (male)	Löslichkeit (%)	Absorptionsvermögen (male)	physiologische Kochsalzlösung Absorptionsgeschwindigkeit (Sek)	Klumpenbildung	Gelfestigkeit (male)
40	Beispiel 1	650	7,0	89	50	kein Auftreten
	Beispiel 2	700	7,3	82	50	kein Auftreten
	Ref. Beispiel 1	800	19,0	85	300	tritt auf
45	Vergl.-Beispiel 1	800	15,0	85	300	tritt auf
	Vergl.-Beispiel 2	450	10,0	65	120	in geringem Ausmaß
	Beispiel 3	700	7,0	85	30	kein Auftreten
	Beispiel 4	700	6,5	85	25	kein Auftreten
50	Ref. Beispiel 2	700	16,0	83	120	tritt auf
	Vergl.-Beispiel 3	800	15,0	82	300	in geringem Ausmaß

55 Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten kann ersehen werden, daß das Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Kochsalzlösung in den nach den Beispielen zur Erläuterung der Erfindung hergestellten vernetzten Polymeren zum größten Teil erhalten geblieben ist bei gleichzeitiger Verminderung der Löslichkeit in Wasser, wobei keine Klumpenbildung mehr auftritt, jedoch signifikant erhöhte Absorptionsgeschwindigkeiten erreicht werden, wenn die vernetzten Polymere in Kontakt mit physiologischer Kochsalzlösung gebracht werden, und wobei die von der Absorption physiologischer Kochsalzlösung resultierenden gequollenen Gele eine sehr große Festigkeit aufweisen. Insgesamt kann ersehen werden, daß die vernetzten Polymere die Leistungseigenschaften aufweisen, die für hochgradig wasserabsorbierende Harze verlangt werden.

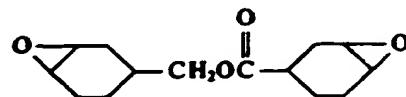
60 60 Andererseits kann ersehen werden, daß die Produkte der Vergleichsbeispiele, erhalten durch Vernetzen mit einer hydrophilen polyfunktionellen Epoxyverbindung, den in den die Erfindung erläuternden Beispielen erhaltenen Produkten hinsichtlich Unterdrückung der Löslichkeit in Wasser, Verhinderung der Klumpenbildung, Absorptionsgeschwindigkeit und Gelfestigkeit unterlegen sind, obwohl sie hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens zufriedenstellend sind.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines hochgradig wasserabsorbierenden Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß

DE 37 37 196 C2

0,0005 bis 3 Gew.-Teile einer öllöslichen, polyfunktionellen Epoxyverbindung der Strukturformel



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65